

High temp. fuel cell stack - with cells series-connected by separator plates and elastic current collectors

Publication number: DE4016157

Publication date: 1990-12-13

Inventor: FRIED REINHARD (CH); GERHARZ GABRIELE (CH)

Applicant: ASEA BROWN BOVERI (CH)

Classification:

- international: **H01M8/02; H01M8/24; H01M8/12; H01M8/02; H01M8/24; H01M8/12; (IPC1-7): H01M2/12; H01M2/20; H01M8/12**

- European: H01M8/02; H01M8/02C; H01M8/24B2H

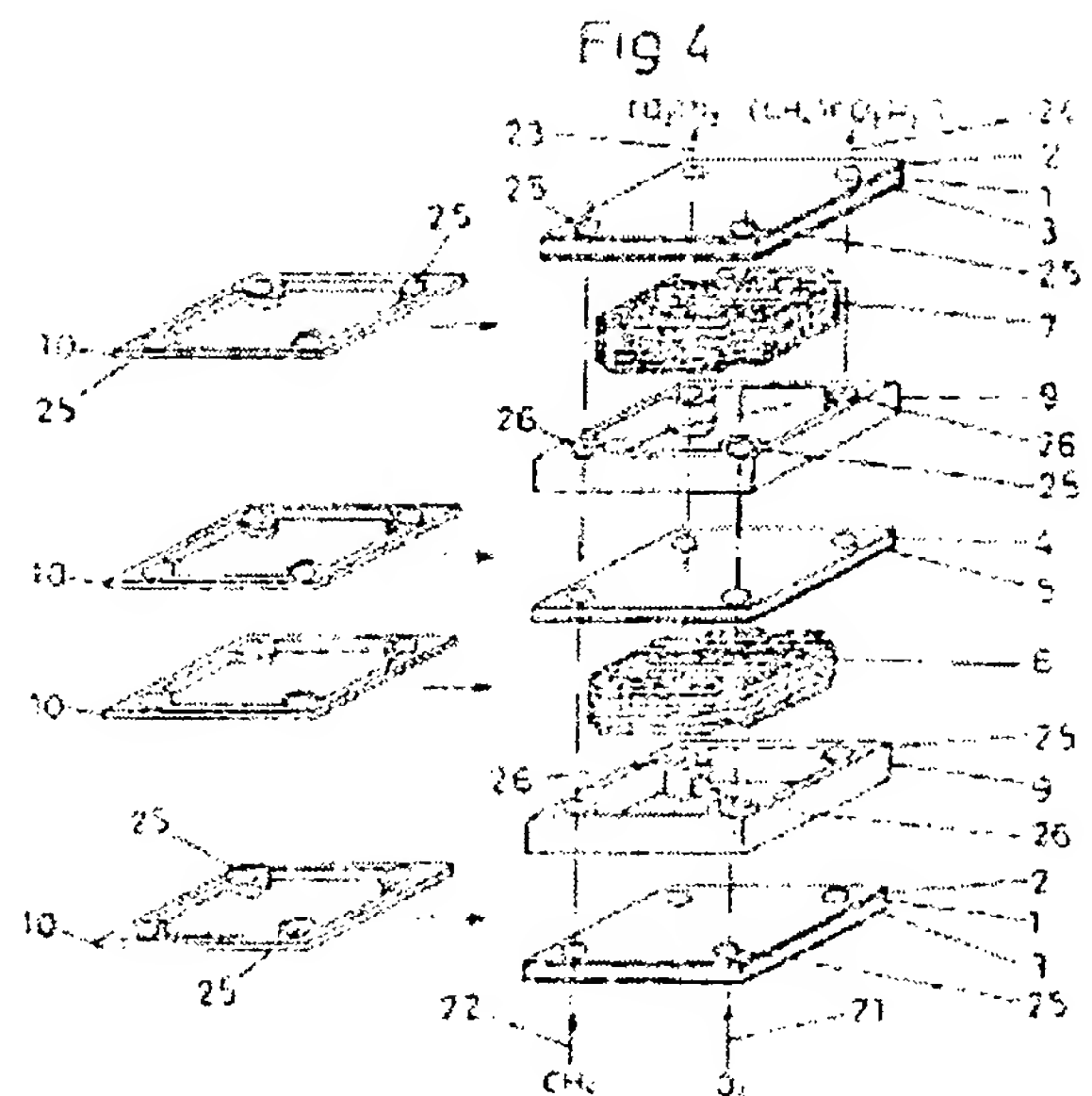
Application number: DE19904016157 19900519

Priority number(s): CH19890002149 19890608

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4016157

A device, for converting the chemical energy content of a gaseous fuel into electrical energy, includes a stack of series-connected, flat, zirconia solid electrolyte-based, high temp. fuel cells (1,2,3) with current transfer components inserted between adjacent cells. The novelty is that each inserted component consists of a central, electrically conductive, gastight, flat separator plate (4) sandwiched between electrically conductive, elastic current collectors (6,7) having contact points for the separator plate (4) and the adjacent cell electrode (2,3), the contact points being permanently subjected to pressure perpendicular to the plate plane. The periphery of the separator plates and fuel cells is provided with flat insulating spacer frames (9), elastic seals (10) and corresponding gaseous medium feed and discharge systems. The entire stack is held together under pressure perpendicular to the plate plane by elastic ti-rods or stirrups located at the periphery of or outside the fuel cells and separator plates. **ADVANTAGE** - The device has an extremely high of many fuel cells and good current transfer between cells with minimal losses. and has a design allowing mass prodn.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 40 16 157 A 1**

②① Aktenzeichen: P 40 16 157.9
②② Anmeldetag: 19. 5. 90
②③ Offenlegungstag: 13. 12. 90

⑤① Int. Cl. 5:
H 01 M 8/12
H 01 M 2/12
H 01 M 2/20

DE 40 16 157 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
08.06.89 CH 2149/89

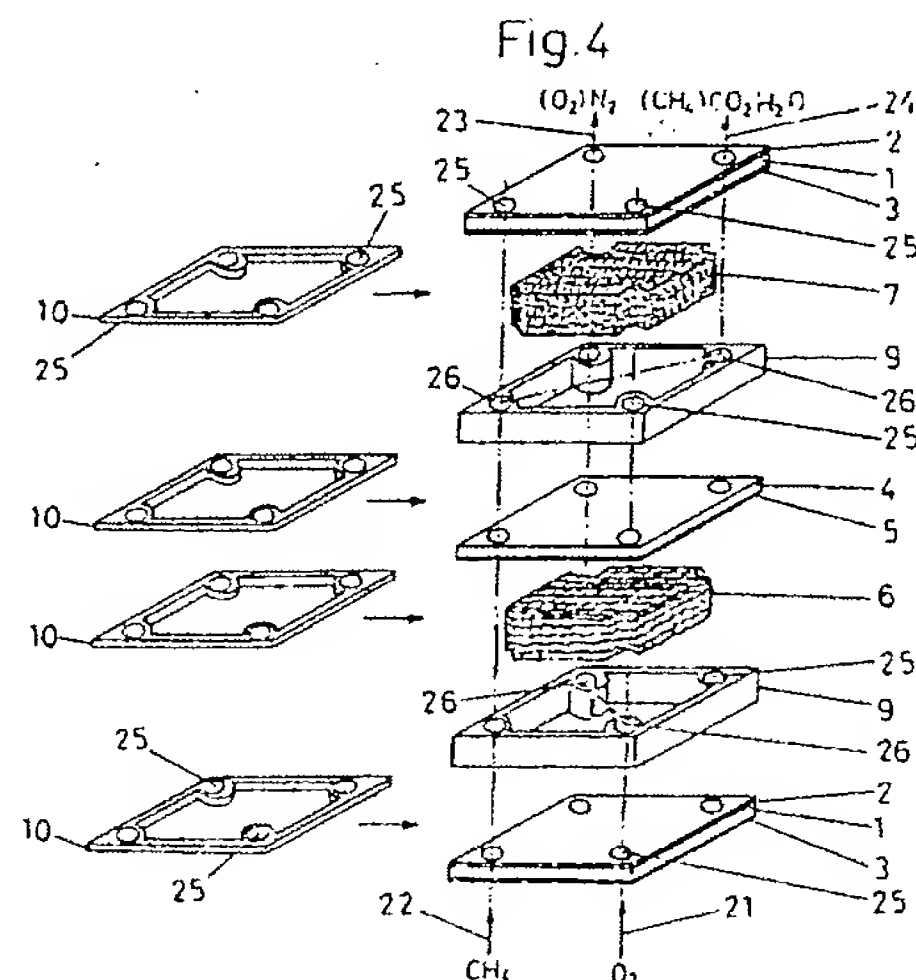
⑦① Anmelder:
Asea Brown Boveri AG, Baden, Aargau, CH

⑦④ Vertreter:
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6242 Kronberg

⑦② Erfinder:
Fried, Reinhard, Nussbaumen, CH; Gerharz,
Gabriele, Untersiggenthal, CH

⑤④ Vorrichtung zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie mittels in Serie geschalteter flacher, ebener Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Vorrichtung zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie mittels eines Stapels von in Serie geschalteten flachen ebenen Brennstoffzellen (1; 2; 3) auf der Basis eines Feststoffelektrolyten (1) aus dotiertem ZrO_2 mit dazwischengeschalteten Bauelementen in Form einer elektrisch leitenden gasdichten ebenen Trennplatte (4) und beidseitig angeordneten elektrisch leitenden vollelastischen einen Druck senkrecht zur Plattenebene ausübenden Stromkollektoren (6; 7) mit zahlreichen Kontaktstellen, eines ebenen Distanzrahmens (9) und einer elastischen Dichtung (10). Die Bauelemente enthalten in den Ecken geschlossene Bohrungen (25) und Bohrungen (26) mit radialem Längsschlitz zur Führung der gasförmigen Medien O_2 bzw. (O_2); N_2 und CH_4 bzw. (CH_4); CO_2 ; H_2O . Die gasförmigen Medien beiderseits der Trennplatte (4) werden im wesentlichen auf zwei aufeinander senkrechten Diagonalen geführt (Kreuzstromprinzip).



DE 40 16 157 A 1

Technisches Gebiet

Hochtemperatur-Brennstoffzellen zur Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Die elektrochemische Energieumwandlung und die hierzu benötigten Vorrichtungen gewinnen dank ihres guten Wirkungsgrades gegenüber anderen Umwandlungsarten an Bedeutung.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung der elektrochemischen Hochtemperatur-Zellen unter Verwendung von keramischen Feststoffelektrolyten als Ionenleiter, wobei die Zellen weitgehend unabhängig vom verwendeten Brennstoff sein sollen und eine raumsparende Anordnung gewähren sollen.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Umwandlung von in einem gasförmigen Brennstoff vorhandener chemischer Energie in elektrische Energie mittels einer Anordnung in Form eines Stapels von in Serie geschalteten, ebenen Hochtemperatur-Brennstoffzellen auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt mit zwischen benachbarte Brennstoffzellen geschalteten Bauelementen zur elektrischen Stromübertragung.

Stand der Technik

Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Feststoffelektrolyt sind aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt. Die eigentlichen Elemente für derartige Zellen können die verschiedensten Formen und Abmessungen aufweisen. Um die ohmschen Spannungsverluste klein zu halten, wird allenthalben versucht, die Dicke der Elektrolytschicht möglichst niedrig zu halten. Form und Abmessungen der Elemente richten sich zudem nach der Forderung der Möglichkeit der elektrischen Serieschaltung einer Vielzahl von Zellen, um auf die nötige Klemmspannung zu kommen und die Ströme vergleichsweise niedrig zu halten. Es gibt Elemente in Form von:

Zylindrischen Röhren (Westinghouse),
Konischen Röhren, ähnlich "Schachtelhelm" (Dornier),
Trapezförmigen Wellen (Argonne),
Kreisförmigen Platten (ZTEK).

Bei der Entwicklung von Brennstoffzellen mit keramischen Feststoffelektrolyt hat man sich bisher fast nur mit der Verbesserung und Verringerung der keramischen Bauteile in Form von röhrenförmigen Brennstoffzellen-Elementen befaßt. Über geeignete Anordnungen zur möglichst optimalen Raumausnutzung und der Erzielung hoher Spannungen durch geeignete, für die Serieschaltung der einzelnen Zellen vorteilhafte Konfiguration finden sich praktisch keine Hinweise.

Zum Stand der Technik werden die nachfolgenden Druckschriften genannt:

- O. Antonsen, W. Baukal und W. Fischer, "Hochtemperatur-Brennstoffbatterie mit keramischem Elektrolyten", Brown Boveri Mitteilungen Januar/Februar 1966, Seiten 21 — 30,
- US-A 46 92 274,
- US-A 43 95 468,
- W. J. Dollard und W. G. Parker, "An overview of the Westinghouse Electric Corporation solid oxide fuel cell program", Extended Abstracts, Fuel Cell Technology and Applications, International Semi-

nar, Den Haag, Niederlande, 26. bis 29. Oktober, 1987,

— F. J. Rohr, High-Temperature Fuel Cells, Solid Electrolytes, 1978 by Academic Press, Inc., Seite 431 ff,

— D. C. Fee et al., Monolithic Fuel Cell Development, Argonne National Laboratory, Paper presented at the 1986 Fuel Cell Seminar, Oct. 26 — 29, 1986 Tucson, AZ, U. S. Department of Energy, The University of Chicago.

Die bekannten, für Brennstoffzellen verwendeten Grundelemente zeichnen sich meistens durch die vergleichsweise komplizierte Geometrie aus, die den Bau von kompakten, raumsparenden Anlagen erschwert. Außerdem ist entsprechend den vorgeschlagenen Formen eine rationelle Fertigung im großtechnischen Maßstab kaum möglich. Insbesondere fehlt eine für eine optimale Serieschaltung der Einzelzellen brauchbare Konfiguration, die sich mit einfachen Fabrikationsmitteln realisieren läßt.

Es besteht daher ein großes Bedürfnis nach Weiterentwicklung, Vereinfachung und Rationalisierung des Aufbaus und der Herstellung von Grund-Bauelementen und deren optimale gegenseitige Anordnung basierend auf keramischen Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Anordnung von Brennstoffzellen auf der Basis eines Hochtemperatur-Feststoffelektrolyten aus stabilisiertem Zirkonoxyd anzugeben, die auf kleinstem Raum die höchstmögliche Leistung erzielt, eine einwandfreie Serieschaltung einer Vielzahl von Brennstoffzellen und einen guten Stromübergang zwischen benachbarten Zellen bei geringsten Verlusten gewährleistet und ein blockweises Zusammenstellen zu großen Leistungseinheiten ermöglicht. Der Aufbau und die Anordnung der Brennstoffzellen und der übrigen Bauelemente soll eine rationelle großtechnische Herstellung gewährleisten.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in der eingangs erwähnten Vorrichtung jedes der besagten Bauelemente aus einer zentral angeordneten, elektrisch leitenden, gasdichten ebenen Trennplatte und beidseitig angeordneten, elektrisch leitenden vollelastischen Stromkollektoren mit einer Vielzahl von Kontaktstellen gegenüber der Trennplatte und der benachbarten Elektrode der gegenüberliegenden Brennstoffzelle besteht, wobei an den Kontaktstellen dank der Elastizität dauernd ein senkrecht zur Plattenebene gerichteter Druck ausgeübt wird, daß ferner am Umfang der Trennplatten und der Brennstoffzellen ebene isolierende Mittel zur Zuführung und Abführung der gasförmigen Medien vorgesehen sind, und daß der gesamte Stapel durch am Umfang oder außerhalb der Brennstoffzellen und Trennplatten angeordnete elastische Zuganker oder Bügel senkrecht zur Plattenebene unter Druck fest zusammengehalten ist.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben. Dabei zeigt

Fig. 1 einen Schnitt (Aufriß) durch den grundsätzlichen Aufbau der Folge von Brennstoffzellen und dazwischen geschalteten Bauelementen,

Fig. 2 einen Schnitt durch lamellenartige Stromkollektoren,

Fig. 3 einen Schnitt durch eine Trennplatte mit beidseitigen Schüttungen elastisch gebetteter Partikel,

Fig. 4 eine auseinandergezogene schematische Darstellung von Brennstoffzellen und dazwischen geschalteten Bauelementen inklusive Führung der gasförmigen Medien,

Fig. 5 eine perspektivische Darstellung eines Stapels von Brennstoffzellen und dazwischen geschalteten Bauelementen mit außenliegenden elastischen Zugankern.

In **Fig. 1** ist ein Schnitt (Aufriß) durch den grundsätzlichen Aufbau der Folge von Brennstoffzellen und dazwischen geschalteten Bauelementen dargestellt. 1 ist ein als ebene Platte ausgebildeter keramischer Feststoffelektrolyt auf der Basis von dotiertem, stabilisiertem ZrO_2 , 2 ist die poröse (positive) Sauerstoffelektrode aus La/Mn-Perowskit und 3 die entsprechende poröse (negative) Brennstoffelektrode eines Ni/ ZrO_2 -Cermet. 4 ist eine aus einem keramischen oder metallischen Werkstoff bestehende, gasdichte, elektrisch leitende Trennplatte, welche auf der Sauerstoffseite eine leitende oxydationsbeständige einseitige Oberflächenschicht 5 trägt. Im vorliegenden Fall besteht die Oberflächenschicht 5 aus La/Mn-Perowskit oder aus dotiertem SnO_2 . 6 ist ein vollelastischer, auf der Sauerstoffseite angeordneter Stromkollektor aus metallischem, oxydationsbeständigem oder aus keramischem Werkstoff. Im vorliegenden Fall ist der Stromkollektor 6 beispielsweise als Keramikvlies dargestellt. 7 ist der entsprechende vollelastische, auf der Brennstoffseite angeordnete Stromkollektor, welcher im allgemeinen aus einem metallischen Werkstoff besteht. Im vorliegenden Fall ist der Stromkollektor 7 beispielsweise als Metallwolle dargestellt. 8 sind die für den Stromübergang senkrecht zur Plattenebene zwischen der Trennplatte 4 und den Elektroden 2 und 3 einerseits und den Stromkollektoren 6 und 7 andererseits maßgebenden Kontaktstellen (Druckpunkte). 9 ist ein elektrisch isolierender Distanzrahmen zwischen der Trennplatte 4 einerseits und der jeweils gegenüberliegenden Elektrode 2 bzw. 3 andererseits. Zwischen einem Distanzrahmen 9 und den benachbarten Bauelementen ist zusätzlich je eine rahmenförmige elastische Dichtung 10 (zum Beispiel aus keramischem Werkstoff bestehend) angeordnet. Eine Vielzahl derartiger Brennstoffzellen mit dazwischen geschalteten Bauelementen ist zu einem stapelförmigen Gebilde zusammengefaßt. Die in der **Fig. 1** dargestellte Folge läßt sich beliebig in vertikaler Richtung erweitern.

Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch lamellenartige Stromkollektoren, wobei die verschiedenen Ausführungsvarianten a), b) und c) dargestellt sind. Die Trennplatte 4 (**Fig. 1**) besteht aus einem metallischen Werkstoff. Bei der Variante a) ist ein zentrales Blech 11 als eigentliche Trennplatte vorgesehen. 12 stellt den mit gestanzten elastischen Lappen (Lamellen) versehenen Blech-Stromkollektor auf der Sauerstoffseite dar. Die oxydationsbeständige Oberflächenschicht 5 ist so aufgebracht, daß sie die genannte Sauerstoffseite abdeckt. 13 ist der mit gestanzten elastischen Lappen (Lamellen) versehene Blech-Stromkollektor auf der Brennstoffseite. Bei der Variante b) ist ebenfalls ein zentrales Blech 11 als eigentliche Trennplatte vorhanden. 14 ist der aus aufgelöteten elastischen Lappen (Lamellen) bestehende Blech-Stromkollektor auf der Sauerstoffseite. 15 der ebenso aufgebrachte Blech-Stromkollektor auf der Brennstoffseite. 16 sind die Lötungen zwischen 11 und

11 bzw. 15 und 11. Die Sauerstoffseite ist mit der oxydationsbeständigen Oberflächenschicht 5 versehen. Bei der Variante c) ist kein zentrales Blech vorhanden. Die Trennplatte 4 (**Fig. 1**) wird durch zwei gegeneinander versetzte, gestanzte Bleche gebildet. 17 ist ein Blech-Stromkollektor mit gestanzten elektrischen Lappen (Lamellen), Sauerstoffseite. Die oxydationsbeständige Oberflächenschicht 5 ist derart aufgebracht, daß die ganze Sauerstoffseite abgedeckt ist. 18 ist der Blech-Stromkollektor auf der Brennstoffseite, der ebenfalls mit gestanzten elastischen Lappen (Lamellen) ausgerüstet ist.

Fig. 3 bezieht sich auf einen Schnitt durch eine Trennplatte mit beidseitigen Schüttungen elastisch gebetteter Partikel als Stromkollektoren. 2 ist die poröse Sauerstoffelektrode (La/Mn-Perowskit), 3 die poröse Brennstoffelektrode (Ni/ ZrO_2 -Cermet). 4 stellt die gasdichte elektrisch leitende Trennplatte dar, welche auf der Sauerstoffseite eine leitende oxydationsbeständige Oberflächenschicht 5 aus zum Beispiel La/Mn-Perowskit oder aus dotiertem SnO_2 trägt. 19 stellt eine sich elastisch verhaltende Schüttung von Drahtstücken auf der Sauerstoffseite dar, welche den sauerstoffseitigen Stromkollektor aus oxydationsbeständigem Material bildet. 20 ist der entsprechende brennstoffseitige Stromkollektor in Form einer elastischen Schüttung von Körnern aus elektrisch leitendem Material.

Fig. 4 zeigt eine auseinandergezogene schematische Darstellung von Brennstoffzellen und dazwischen geschalteten Bauelementen inklusive Führung der gasförmigen Medien. Die einzelnen Bauelemente sind axial auseinandergezogen in demontiertem Zustand gezeichnet. Die Dichtungen sind jeweils seitlich verschoben dargestellt. 1 ist der keramische Feststoffelektrolyt, 2 die poröse Sauerstoffelektrode und 3 die poröse Brennstoffelektrode der eigentlichen Brennstoffzelle. 4 ist die gasdichte elektrisch leitende Trennplatte mit der leitenden oxydationsbeständigen Oberflächenschicht 5 auf der Sauerstoffseite. 6 ist ein vollelastischer, paketartiger Stromkollektor in Form eines Keramikvlieses auf der Sauerstoffseite, 7 ein entsprechender Stromkollektor in Form einer Metallwolle auf der Brennstoffseite. 9 ist der isolierende Distanzrahmen mit den Durchführungsschlitz für die gasförmigen Medien. 10 ist die elastische Dichtung. Der nach rechts gerichtete Pfeil deutet an, daß die Dichtung 10 zwischen 2 benachbarte Bauelemente eingeschoben gedacht werden soll. Alle Bauelemente weisen in den 4 Ecken Öffnungen für den Durchtritt der gasförmigen Medien auf, die, hintereinandergeschaltet, vollständige durchgehende Kanäle bilden. Diese Öffnungen bilden zum Teil geschlossene Bohrungen 25, die auf der Plattenebene senkrecht stehen. Zum anderen Teil bilden Öffnungen Bohrungen 26 mit radialem Längsschlitz (senkrecht zur Plattenebene) für den Durchtritt der gasförmigen Medien. Die Führung der letzteren ist durch strichpunktierte Linien unterschiedlicher Manier dargestellt. 21 stellt die Zufuhr der gasförmigen Sauerstoffträger (z. B. Luft) dar: Symbol O_2 . Der Sauerstoffträger durchsetzt die Brennstoffzelle (als Diagonale dargestellt) und wird im gegenüberliegenden Kanal gesammelt. 23 ist die Abfuhr des Restsauerstoffs und des Ballastgases (Stickstoff): Symbol (O_2); N_2 .

22 ist die Zufuhr des gasförmigen Brennstoffes (z. B. Methan): Symbol CH_4 . Der Brennstoff durchsetzt die Brennstoffzelle (als Diagonale dargestellt) und wird im gegenüberliegenden Kanal gesammelt. 24 ist die Abfuhr des Restbrennstoffes und der gasförmigen Reaktionsprodukte (Kohlendioxid, Wasserdampf): Symbol (CH_4);

CO₂; H₂O.

In Fig. 5 ist eine perspektivische Darstellung eines Stapels von Brennstoffzellen und dazwischen geschalteten Bauelementen mit außenliegenden elastischen Zugankern wiedergegeben. Die Bezugszeichen 21 und 22 für die Zufuhr und 23 und 24 für die Abfuhr der gasförmigen Medien entsprechen genau denjenigen der Fig. 4. Das gleiche gilt für die Symbole. 27 ist ein Stapel von Brennstoffzellen und Trennplatten mit zugehörigen Stromkollektoren, Distanzrahmen und Dichtungen. 28 ist je eine Endplatte, welche den Stapel 27 oben und unten begrenzt. Der ganze Stapel 27 wird über die Endplatten 28 nach dem Filterpresseprinzip über die in den Ecken angeordneten Zuganker 29, die den Längsverband darstellen, zusammengehalten. Die Zuganker 29 übertragen ihre Längskraft elastisch auf die obere Endplatte 28 über die Federelemente 30 in Form von Schraubenfedern.

Ausführungsbeispiel 1

Siehe Fig. 1 und 4

Es wurde eine Versuchsvorrichtung zur Energieumwandlung bestehend aus einem Stapel von 100 Brennstoffzellen, Trennplatten mit Stromkollektoren und Dichtungen ähnlich Fig. 5 aufgebaut. Die Brennstoffzellen hatten die Form von ebenen Platten mit quadratischem Grundriß von 60 mm Seitenlänge und bestanden je aus einem keramischen Feststoffelektrolyten 1 (dotiertes, stabilisiertes ZrO₂) von 0,3 mm Dicke, einer porösen Sauerstoffelektrode (La/Mn-Perowskit) von 0,1 mm Dicke und einer porösen Brennstoffelektrode (Ni/ZrO₂-Cermet) von 0,06 mm Dicke. Zur Abstandhaltung, Führung der gasförmigen Medien und zum Abschluß des Randes gegen die Umgebung waren Distanzrahmen 9 mit planparallel geschliffenen Flächen aus Al₂O₃ vorgesehen.

Die Rahmen 9 waren mit dem Laserstrahl aus Platten herausgeschnitten worden. Die Dicke der Rahmen 9 betrug auf der Sauerstoffseite 5 mm, auf der Brennstoffseite 2 mm. Rauigkeit und Unebenheit sowie Dickentoleranz betrugen ca. ±0,05 mm. Die senkrecht zur Plattenebene verlaufenden Bohrungen 25 bzw. 26 hatten auf der Sauerstoffseite einen Durchmesser von 6 mm, auf der Brennstoffseite einen solchen von 5 mm. Die Längsschlitz der Bohrungen 26 hatten eine lichte Weite von 1 mm. Die Dichtungen 10 in Form quadratischer Rahmen bestanden aus einem Al₂O₃-Vlies Typ APA-3 von 0,3 mm Dicke der Firma Cirbas Products (USA). Die gasdichte, elektrisch leitende Trennplatte 4 wurde aus einem 1 mm dicken Blech eines hitzebeständigen Cr/Al-Stahls mit der Stoffnummer 1.4742 der Deutschen Norm (DIN X10CrAl18) von Thyssen gefertigt. Der Stahl hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr = 18 Gew.-%
Al = 1 Gew.-%
Si = 0,9 Gew.-%
Mn = 0,9 Gew.-%
C ≤ 0,12 Gew.-%
P ≤ 0,04 Gew.-%
S ≤ 0,03 Gew.-%
Fe = Rest.

Dank dem Cr-Gehalt bilden sich bei der Betriebstemperatur von 800–1000°C stabile Deckschutzschichten

aus Cr₂O₃ an der Oberfläche, die eine Weiteroxydation des darunter liegenden Werkstoffs weitgehend verhindern. Da die Trennplatten 4 praktisch keine tragende Funktion haben, sondern nur der Trennung gasförmiger Medien dienen, braucht die Warmfestigkeit nicht hoch zu sein. Die Trennplatten 4 hatten die gleichen Außenabmessungen wie die Brennstoffzellen und wiesen entsprechende, mit den Bohrungen 25 bzw. 26 fluchtende Löcher auf. Dickentoleranz + Unebenheit betrugen ca. ±0,07 mm. Die Brennstoffseite der Trennplatte 4 wurde mit einer 20 µm dicken Nickelschicht belegt. Auf der Sauerstoffseite wurde eine leitende, oxydationsbeständige Oberflächenschicht 5 in Form einer 25 µm dicken Goldauflage aufgebracht (in Abweichung zur Bezeichnung dieser Schicht in Fig. 1, 2 und 3, wo La/mn-Perowskit bzw. dotiertes SnO₂ angegeben wurden). Die Nickelschicht und die Goldauflage bewährten sich gut für Kurzzeitversuche bei 850°C bis zu 100 h Dauer, indem sie ihrer Schutz- und Kontaktfunktion nachkamen.

Als Werkstoff für die vollelastischen Stromkollektoren 6 bzw. 7 wurde auf beiden Seiten der Trennplatte bzw. der Brennstoffzelle (1; 2; 3) handelsübliche sogenannte Scheuerwolle aus Stahlspänen verwendet. Im einzelnen bestand die Scheuerwolle aus einem Drahtgemisch mit 6 mm Maschenweite und 2,5 mm Drahtabstand eines Flachdrahtes von 1 × 0,08 mm Querschnitt. Die Stromkollektoren 6 und 7 wurden mittels Laserstrahl aus einem "Strumpf" Scheuerwolle herausgeschnitten, so daß sie gerade in die Hohlräume innerhalb der Distanzrahmen 9 paßten. Für die Brennstoffseite (Kollektor 7) wurde eine, für die Sauerstoffseite (Kollektor 6) zwei Lagen Scheuerwolle verwendet und zuvor derart senkrecht zur Plattenebene zusammengepreßt, daß nach Wegnahme der Belastung die Dicke des Stromkollektors 7 einen Wert von ca. 3,2 mm und diejenige des Stromkollektors 6 einen solchen von 6,2 mm aufwies. Unter Berücksichtigung der Dicke der Dichtungen 10 von je 0,3 mm und einer Setzung unter Vorspannung von ca. 0,1 mm stand für die Federwirkung somit ein vertikaler Weg (⊥ zur Plattenebene) von ca. 0,7 mm zur Verfügung.

Nun wurden total 100 Brennstoffzellen und die zugehörigen dazwischengeschalteten Bauelemente zu einem kompakten Stapel zusammengebaut und durch 4 Zuganker über 2,5 mm dicke Endplatten aus Al₂O₃ zusammengehalten. In die letzteren waren die Anschlüsse für die gasförmigen Medien in Form von Metallröhrchen mittels keramischem Kleber eingelassen. Die elektrischen Anschlüsse erfolgten über die beiden endständigen Trennplatten 4. Entgegen Fig. 5 wurden die aus 2 mm dicken warmfesten Stäben bestehenden Zuganker nicht außerhalb des Stapels angeordnet, sondern koaxial zu den Bohrungen 25 und 26 direkt in die durch letztere gebildeten, senkrecht zur Plattenebene verlaufenden Kanäle gelegt. Statt der Federvorspannung wurde eine Gewichtsvorspannung gewählt, indem die obere Endplatte mit einer Masse von 500 g belastet wurde. Der ganze belastete Stapel wurde in einem wärmeisolierten (adiabaten) Behälter aus einer warmfesten und oxydationsbeständigen Legierung eingebaut.

Die Untersuchungen zeigten, daß der durch Undichtigkeiten an den Dichtungen und Trennfugen im Betrieb auftretende Leckanteil weniger als 2% des jeweiligen Volumenstroms des gasförmigen Mediums betrug. Der gesamte Stapel gab bei einer Temperatur von 850°C eine Leistung von 100 W ab. Der Wirkungsgrad betrug ca. 60%.

Ausführungsbeispiel 2

Siehe Fig. 1 und 4

Eine weitere Versuchsvorrichtung bestand darin, daß die metallischen Stromkollektoren 6 und 7 von Beispiel 1 durch keramische Werkstoffe ersetzt wurden. Alle übrigen Bauteile wie Brennstoffzellen (1; 2; 3), Distanzrahmen 9 und Dichtungen 10 sowie der gesamte Aufbau des Stapels entsprachen denjenigen unter Beispiel 1. Für den Stromkollektor 6 auf der Sauerstoffseite wurde ein Keramikfaserfilz mit der Handelsbezeichnung 48/1260 der Form G + H Montage, Ludwigshafen/Rh, Deutschland gewählt. Die entsprechende Keramikfaser hatte einen Durchmesser von ca. 3 µm bei einer durchschnittlichen Länge von 6 mm. Die Zusammensetzung der in oxydierender Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 1200°C langzeitstabilen Keramikfaser war wie folgt:

SiO₂ = 54 Gew.-%
 Al₂O₃ = 45,5 Gew.-%
 Fe₂O₃ = 0,2 Gew.-%
 Na₂O = 0,2 Gew.-%.

Der Stromkollektor 6 wurde mittels Laser aus einer Matte des Filzes von 6,4 mm Dicke herausgeschnitten und nach einem pyrolytischen Co-Abscheideverfahren mit elektrisch leitendem, mit Sb₂O₃ dotiertem SnO₂ beschichtet. Dank des filzartigen Aufbaus des Stromkollektors 6 betrug der Abstand benachbarter Kontaktpunkte in der Plattenebene nur 0,1 bis 0,5 mm. Durch dieses dichte Netz von Kontaktpunkten und durch die Elastizität der Faser wurde ein ausgezeichneter Stromübergang gewährleistet. Beim Zusammenbau wurde der 6,4 mm dicke Filz auf 5,5 mm zusammengepreßt. Für den Stromkollektor 7 auf der Brennstoffseite wurde ein Keramikfilamentgewebe mit der Handelsbezeichnung K 1100 der genannten Firma G + H Montage verwendet. Die Keramikfaser hatte einen Durchmesser von ca. 4 µm. Zahlreiche Fasern waren zu einem Garn von ca. 1 mm Dicke gewirnt und dieses wieder zu einem groben Gewebe — ähnlich grobmaschigem Wollstoff — verarbeitet. Zur Erhöhung der Reißfestigkeit war das Garn mit einer ca. 0,1 mm dicken Seele aus einer Cr/Ni-Legierung versehen. Die bis zu Temperaturen von 1280°C langzeitstabile Keramikfaser hatte folgende Zusammensetzung:

SiO₂ = 51,7 Gew.-%
 Al₂O₃ = 47,9 Gew.-%
 Fe₂O₃ = 0,04 Gew.-%
 TiO₂ = 0,002 Gew.-%
 MgO = 0,01 Gew.-%
 CaO = 0,02 Gew.-%
 Na₂O = 0,1 Gew.-%.

Der Stromkollektor 7 wurde mittels Laser aus einem Gewebe von 3 mm Dicke herausgeschnitten und mit elektrisch leitendem, mit Sb₂O₃ dotiertem SnO₂ beschichtet. Durch den gewebeartigen Aufbau des Stromkollektors 7 wurde ein Netz von Kontaktpunkten mit einem mittleren Abstand in der Plattenebene von ca. 3 mm geschaffen. Das 3 mm dicke Gewebe wurde beim Zusammenbau auf 2,5 mm zusammengepreßt. Die Trennplatte 4 bestand ähnlich wie in Beispiel 1 aus einem Cr/Al-Stahl, wobei beide Seiten nun anstelle von Nickel und Gold einheitlich mit einer 30 µm dicken

Schicht aus leitendem, mit Sb₂O₃ dotiertem SnO₂ versehen waren. Dank der Stabilität des SnO₂ und seiner Eigenschaft, praktisch nicht in den Kernwerkstoff der Trennplatte 4 hineinzudiffundieren, ist für diese Anordnung mit einer hohen Lebensdauer zu rechnen.

Im Versuchsbetrieb konnte der Stapel bei 850°C während 500 h störungsfrei betrieben werden. Die Leistung war 120 W. Der Wirkungsgrad betrug ca. 55%.

Ausführungsbeispiel 3

Siehe Fig. 2 und 4

Die Vorrichtung war bis auf die Trennplatte 4 und die Stromkollektoren 6 und 7 genau gleich gebaut wie unter Beispiel 1 angegeben. Für die Kombination Trennplatte/Stromkollektoren wurde eine Ausführung gemäß Fig. 2a) gewählt. Das zentrale Blech 11 der Trennplatte war 0,7 mm dick und hatte die gleiche Zusammensetzung gemäß DIN-Stoffnummer 1.4742 wie die Trennplatte 4 in Beispiel 1. Da das Blech 11 nur Trennfunktion hat, darf es nachgiebig sein und sich der Umgebung — in gewissem Grad auch plastisch — anpassen. Der Blech-Stromkollektor 12 bzw. 13 mit gestanzten elastischen Lappen (Kontaktfinger) muß eine hohe Warmfestigkeit haben und darf auch bei Betriebstemperatur seine federnden Eigenschaften nicht verlieren. Deshalb wurde hier von einem 2 mm dicken Blech aus der dispersionsgehärteten Eisenbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen MA 956 von Inco ausgegangen. Die Legierung hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr = 20 Gew.-%
 Al = 4,5 Gew.-%
 Ti = 0,5 Gew.-%
 Y₂O₃ = 0,5 Gew.-%
 Fe = Rest.

Dieser Werkstoff hat bei 900°C unter einer Belastung von 100 MPa immer noch eine Lebensdauer (Kriechgrenze) von über 1000 h. Das 2 mm dicke Blech wurde zwischen beheizten Walzen von 700°C in 6 Stichen mit Zwischenglühungen bei 1100°C/1/2 h auf eine Enddicke von 0,2 ± 0,01 mm heruntergewalzt. In quadratische Blechstücke von 60 mm Seitenlänge wurden in Ermangelung eines Stanzwerkzeugs mittels Laserstrahl eine große Anzahl 5 mm langer und 1,5 mm breiter Zungen geschnitten, wobei eine Schmalseite von 1,5 mm stehen blieb. Diese Zungen wurden dann zu gegenüber der Plattenebene einen Winkel von ca. 30° einnehmenden Lappen (Kontaktfinger) aufgebogen (vergl. 12 und 13 in Fig. 2a). Dabei wurde darauf geachtet, daß die Enden der Lappen gegenüber der Plattenebene genau die gleiche Höhe aufwiesen. Die scharfkantigen Schnittränder wurden durch Sandstrahlen abgerundet. Nun wurden die Enden der Lappen galvanisch vergoldet. Die Dicke der Goldschicht betrug durchschnittlich 50 µm. Nun wurden die mit vergoldeten Lappen versehenen Blech-Stromkollektoren 12 und 13 mit dem zentralen Blech 11 der Trennplatte zu einem Ganzen zusammengefügt und der elektrische Kontakt zwischen allen drei Blechen durch Punktschweißen gewährleistet.

Aus den üblichen Bauelementen Brennstoffzelle (1; 2; 3), Trennplatte/Stromkollektor (11; 12; 13), Distanzrahmen 9 und Dichtungen 10 wurde gemäß Beispiel 1 ein Stapel zusammengebaut. Da die elastischen federnden Lappen der Elemente 12 und 13 vergleichsweise steifer waren als Geflechte, Vliese oder Filze, mußte die End-

platte mit einer höheren Masse (ca. 2,5 kg) belastet werden, um eine genügende Dichtigkeit in den Randpartien zu erzielen.

Die Vorrichtung wurde bei einer Temperatur von 950°C während 500 h betrieben, wobei die Leistung 140 W und der Wirkungsgrad 63% betrug. Da Gold sich mit der Eisenbasislegierung schlecht legiert, war die Diffusion verhältnismäßig gering.

In Abweichung zu Fig. 2a) wurden für die Kombination Trennplatte/Stromkollektor zusätzlich die Varianten gemäß Fig. 2b) (Blech-Stromkollektoren mit aufgelöteten Lappen 14; 15; 16) und Fig. 2c) (gegeneinander zwecks Gasdichtheit versetzte Blech-Stromkollektoren 17; 18) ausgeführt. Der Zusammenbau erfolgte in der üblichen Weise. Die Ergebnisse waren mit denjenigen des Aufbaus gemäß Fig. 2a) praktisch identisch.

Ausführungsbeispiel 4

Siehe Fig. 3

Die Vorrichtung war grundsätzlich ähnlich aufgebaut wie unter Beispiel 1 angegeben. Statt Metallgewebe, Vliese oder Filze wurde zum Aufbau der Stromkollektoren jedoch loses Material verwendet. Auf der Sauerstoffseite befand sich eine Schüttung von gewellten Drahtstücken (ähnlich 19 in Fig. 3), auf der Brennstoffseite eine solche von dünnwandigen elastischen Blechröhrchen (anstelle von Körnern 20 in Fig. 3). Die gewellten Drahtstücke bestanden aus einer Nickelbasis-Superlegierung und waren 20 µm dick vergoldet. Die Superlegierung mit dem Handelsnamen IN 625 von Inco hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr = 21,5 Gew.-%
Mo = 9,0 Gew.-%
Nb = 3,6 Gew.-%
Al = 0,2 Gew.-%
Ti = 0,2 Gew.-%
Fe = 2,5 Gew.-%
Mn = 0,2 Gew.-%
Si = 0,2 Gew.-%
C = 0,05 Gew.-%
Ni = Rest.

Die elastischen Blechröhrchen bestanden aus einer Nickelbasis-Superlegierung und waren 50 µm dick vernickelt. Die Superlegierung mit dem Handelsnamen IN 105 von Inco hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr = 13,5 Gew.-%
Co = 18 Gew.-%
Ti = 0,9 Gew.-%
Al = 4,2 Gew.-%
Mo = 4,5 Gew.-%
Si = 1 Gew.-%
Mn = 1 Gew.-%
Ni = Rest.

Zufolge der gegenüber Vliesen und Geweben wesentlich geringeren Nachgiebigkeit (höhere Federkonstante) der als Stromkollektoren dienenden Schüttungen 19 und 20 mußten die die Geometrie bestimmenden Bauteile besonders genau und mit geringer Oberflächenrauigkeit gefertigt werden. Zudem war als Belastung des Stapels eine größere Masse von ca. 10 kg notwendig.

Die bei einer Temperatur von 900°C während 200 h

betriebene Vorrichtung ergab eine Leistung von 95 W. Der Wirkungsgrad betrug ca. 55%.

Ausführungsbeispiel 5

Siehe Fig. 3

Die Vorrichtung war gleich aufgebaut wie unter Beispiel 4 angegeben. Als Stromkollektoren wurden diesmal auf beiden Seiten Schüttungen von kleinen Keramikugeln (statt Körner 20 in Fig. 3) verwendet. Der Kern der Kugeln von 0,7 mm Durchmesser bestand aus SiC. Die auf der Sauerstoffseite angeordneten Keramikugeln waren zuvor galvanisch mit einer 30 µm dicken Schicht aus Palladium versehen worden. Die auf der Brennstoffseite eingesetzten Keramikugeln hatten eine galvanisch aufgebrachte Oberflächenschicht aus Nickel von 20 µm Dicke. Der übrige Aufbau der Vorrichtung entsprach demjenigen von Beispiel 4.

Die Betriebsergebnisse nach 500 h Dauer bei einer Temperatur von 950°C waren: Leistung 110 W, Wirkungsgrad: 59%.

Ausführungsbeispiel 6

Siehe Fig. 1 und 4

Es wurde eine Versuchsvorrichtung untersucht, deren grundsätzlicher Aufbau dem Beispiel 1 entsprach. Als vollelastische Stromkollektoren (6; 7) wurden gewellte Drahtgeflechte (Metallgewebe) verwendet. Der Durchmesser eines Einzeldrahtes betrug 0,15 mm, die Maschenweite 1 mm.

Für den Stromkollektor 6 auf der Sauerstoffseite wurde eine oxydationsbeständige Eisenbasislegierung mit der Stoffnummer 1.4767 der Deutschen Norm (DIN CrAl20 5) von Thyssen mit der nachfolgenden Zusammensetzung verwendet:

Cr = 20 Gew.-%
Al = 5 Gew.-%
Si = 0,8 Gew.-%
Mn = 0,8 Gew.-%
C ≤ 0,10 Gew.-%
P ≤ 0,045 Gew.-%
S ≤ 0,03 Gew.-%
Fe = Rest.

Für den Stromkollektor 7 auf der Brennstoffseite wurde eine warmfeste, auch in reduzierender Atmosphäre beständige Heizleiterlegierung mit der Stoffnummer 2.4869 der Deutschen Norm (DIN NiCr 80 20) von Thyssen mit der nachfolgenden Zusammensetzung verwendet:

Ni = 76 Gew.-%
Cr = 20 Gew.-%
Cu = 0,5 Gew.-%
Si = 1 Gew.-%
Mn = 1 Gew.-%
C ≤ 0,15 Gew.-%
P ≤ 0,025 Gew.-%
S ≤ 0,02 Gew.-%
Fe = Rest.

Beide Drahtgeflechte wurden durch Prägwerkzeuge derart geformt, daß Wellen von ca. 2 mm Wellenlänge und ca. 0,6 mm Amplitude (halbe totale Höhe) gebildet

wurden. Auf der Sauerstoffseite wurden je 6 Lagen dieser Wellen-Geflechte, auf der Brennstoffseite je 3 kreuzweise aufeinander geschichtet. Dadurch entstanden Stapel, die in unbelastetem Zustand auf der Sauerstoffseite eine totale Höhe (senkrecht zur Plattenebene) von 7,2 mm, auf der Brennstoffseite eine solche von 3,6 mm aufwiesen.

Das Drahtgeflecht des Stromkollektors 6 für die Sauerstoffseite wird vor dem Einbau in den Distanzrahmen 9 galvanisch mit je ca. 5 µm dicken Lagen von Co, Ni und Pd in der angegebenen Reihenfolge beschichtet. Dann wurde das Ganze einer Wärmebehandlung bei 900°C/1 h unterzogen, wobei vorhandene Poren und Haarrisse durch Sinter- und Diffusionsvorgänge geschlossen wurden. Die aus dem hitzebeständigen Cr/Al-Stahl mit der Stoffnummer 1.4742 bestehende Trennplatte 4 wurde in gleicher Weise auf der Sauerstoffseite mit je einer Lage von Co, Ni und Pd versehen.

Alle übrigen Bauelemente entsprachen genau denjenigen von Beispiel 1. Das gleiche galt von den Betriebsbedingungen. Der bis 850°C betriebene Stapel arbeitete während 1000 h einwandfrei, trotzdem er mehrmals abgestellt und in der Temperatur wieder hochgefahren wurde. Dabei wurde vor allem die leichte Demontierbarkeit und Montierbarkeit ohne jegliche Veränderung der Bauteile festgestellt, die sich für den Versuchsbetrieb besonders wertvoll und vorteilhaft erwiesen.

Die Leistung betrug 105 W, der Wirkungsgrad 62%.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

Die Vorrichtung zur Umwandlung von in einem gasförmigen Brennstoff vorhandener chemischer Energie in elektrische Energie besteht aus einer Anordnung in Form eines Stapels von in Serie geschalteten flachen, ebenen Hochtemperatur-Brennstoffzellen (1; 2; 3) auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt 1 mit zwischen benachbarten Brennstoffzellen geschalteten Bauelementen zur elektrischen Stromübertragung, wobei die besagten Bauelemente aus einer zentral angeordneten, elektrisch leitenden, gasdichten ebenen Trennplatte 4 und beidseitig angeordneten elektrisch leitenden vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) mit einer Vielzahl von Kontaktstellen 8 gegenüber der Trennplatte 4 und der benachbarten Elektrode (2; 3) der gegenüberliegenden Brennstoffzelle bestehen, indem an den Kontaktstellen 8 dank Elastizität dauernd ein senkrecht zur Plattenebene gerichteter Druck ausgeübt wird, und am Umfang der Trennplatten 4 und der Brennstoffzellen ebene isolierende Distanzrahmen 9 und elastische Dichtungen 10 sowie entsprechende Mittel zur Zuführung und Abführung der gasförmigen Medien vorgesehen sind und der gesamte Stapel durch am Umfang oder außerhalb der Brennstoffzellen und Trennplatten angeordnete elastische Zuganker oder Bügel senkrecht zur Plattenebene unter Druck fest zusammengehalten ist. Die Trennplatte 4 besteht aus einem warmfesten metallischen Werkstoff oder einem leitenden keramischen Werkstoff oder einem Cermet, wobei die Sauerstoffseite mit einer leitenden oxydationsbeständigen Oberflächenschicht 5 versehen ist.

Die beidseits der Trennplatte 4 angeordneten vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) sind vorzugsweise als Schwamm, Filz, Vlies, Geflecht, Gitter, Wolle, Faserknäuel, Faserlaminat oder Gewebe oder ferner als gewellte oder gestanzte profilierte Plattenkörper mit federnden lamellenartigen Erhebungen, Streifen oder Lappen ausgebildet. Die vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) bestehen aus einem warmfesten metallischen

Werkstoff oder einem leitenden keramischen Werkstoff oder einem Cermet, wobei die sauerstoffseitigen Stromkollektoren oxydationsbeständig ausgeführt oder mit oxydationsbeständigen Oberflächenschichten versehen sind.

Für die Trennplatte 4 und/oder für die Stromkollektoren (6; 7) werden vorteilhafterweise auch keramische leitende Werkstoffe wie Siliziumkarbid, Zinnoxid, La/Mn-Perowskit, Ni/ZrO₂-Cermet verwendet.

Die vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) sind vorzugsweise mit der Trennplatte 4 und/oder der Elektrode (2; 3) der jeweils benachbarten gegenüberliegenden Brennstoffzelle durch ein Hochtemperaturlot oder eine Schweißung oder eine Sinterung elektrisch leitend und mechanisch kraftschlüssig fest verbunden, wobei die Lötung, Schweißung oder Sinterung oxydationsbeständig oder nichtoxydierend ausgeführt ist und/oder mit einer schutzoxydbildenden Deckschicht versehen ist.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Umwandlung von in einem gasförmigen Brennstoff vorhandener chemischer Energie in elektrische Energie mittels einer Anordnung in Form eines Stapels von in Serie geschalteten flachen, ebenen Hochtemperatur-Brennstoffzellen (1; 2; 3) auf der Basis von Zirkonoxyd als Feststoffelektrolyt (1) mit zwischen benachbarten Brennstoffzellen geschalteten Bauelementen zur elektrischen Stromübertragung, **dadurch gekennzeichnet**, daß jedes der besagten Bauelemente aus einer zentral angeordneten, elektrisch leitenden, gasdichten ebenen Trennplatte (4) und beidseitig angeordneten elektrisch leitenden vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) mit einer Vielzahl von Kontaktstellen (8) gegenüber der Trennplatte (4) und der benachbarten Elektrode (2; 3) der gegenüberliegenden Brennstoffzelle besteht, wobei an den Kontaktstellen (8) dank Elastizität dauernd ein senkrecht zur Plattenebene gerichteter Druck ausgeübt wird, daß ferner am Umfang der Trennplatten (4) und der Brennstoffzellen ebene isolierende Distanzrahmen (9) und elastische Dichtungen (10) sowie entsprechende Mittel zur Zuführung und Abführung der gasförmigen Medien vorgesehen sind, und daß der gesamte Stapel durch am Umfang oder außerhalb der Brennstoffzellen und Trennplatten angeordnete elastische Zuganker oder Bügel senkrecht zur Plattenebene unter Druck fest zusammengehalten ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennplatte (4) aus einem warmfesten metallischen Werkstoff oder einem leitenden keramischen Werkstoff oder einem Cermet besteht, wobei die Sauerstoffseite mit einer leitenden oxydationsbeständigen Oberflächenschicht (5) versehen ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beidseits der Trennplatte (4) angeordneten vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) als Schwamm, Filz, Vlies, Geflecht, Gitter, Wolle, Faserknäuel, Faserlaminat oder Gewebe ausgebildet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beidseits der Trennplatte (4) angeordneten vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) als gewellte oder gestanzte profilierte Plattenkörper mit federnden lamellenartigen Erhebungen, Strei-

fen oder Lappen ausgebildet sind.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) aus einem warmfesten metallischen Werkstoff oder einem leitenden keramischen Werkstoff oder einem Cermet bestehen, wobei die sauerstoffseitigen Stromkollektoren oxydationsbeständig ausgeführt oder mit oxydationsbeständigen Oberflächenschichten versehen sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die Trennplatte (4) und/oder für die Stromkollektoren (6; 7) keramische leitende Werkstoffe wie Siliziumkarbid, Zinnoxid, La/Mn-Perowskit, Ni/ZrO₂-Cermet verwendet werden.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vollelastischen Stromkollektoren (6; 7) mit der Trennplatte (4) und/oder der Elektrode (2; 3) der jeweils benachbarten gegenüberliegenden Brennstoffzelle durch ein Hochtemperaturlot oder eine Schweißung oder eine Sinterung elektrisch leitend und mechanisch kraftschlüssig fest verbunden sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lötung, Schweißung oder Sinterung oxydationsbeständig oder nichtoxydierend ausgeführt ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lötung, Schweißung oder Sinterung mit einer schutzoxydbildenden Deckschicht versehen ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

Fig.1

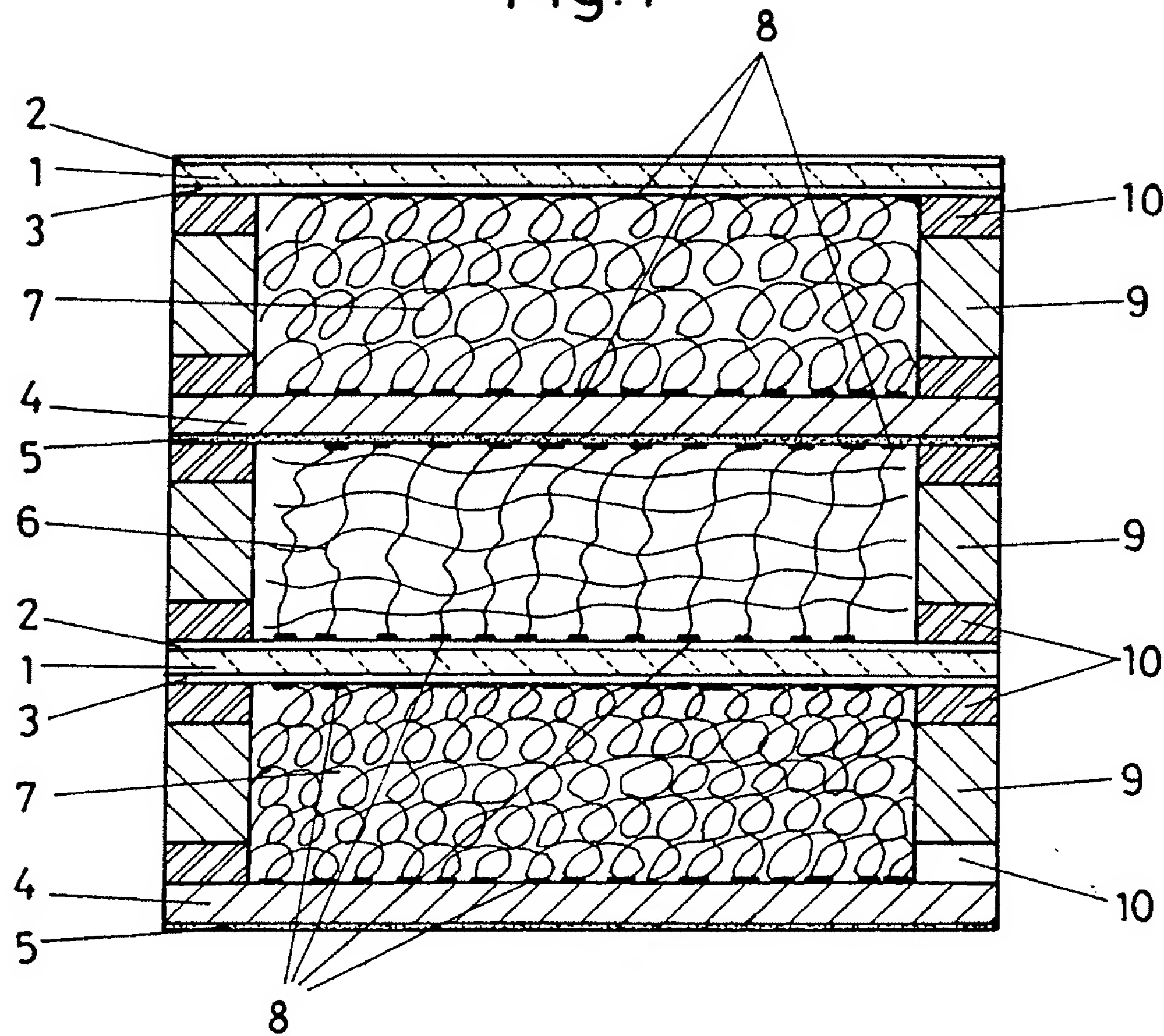


Fig.2

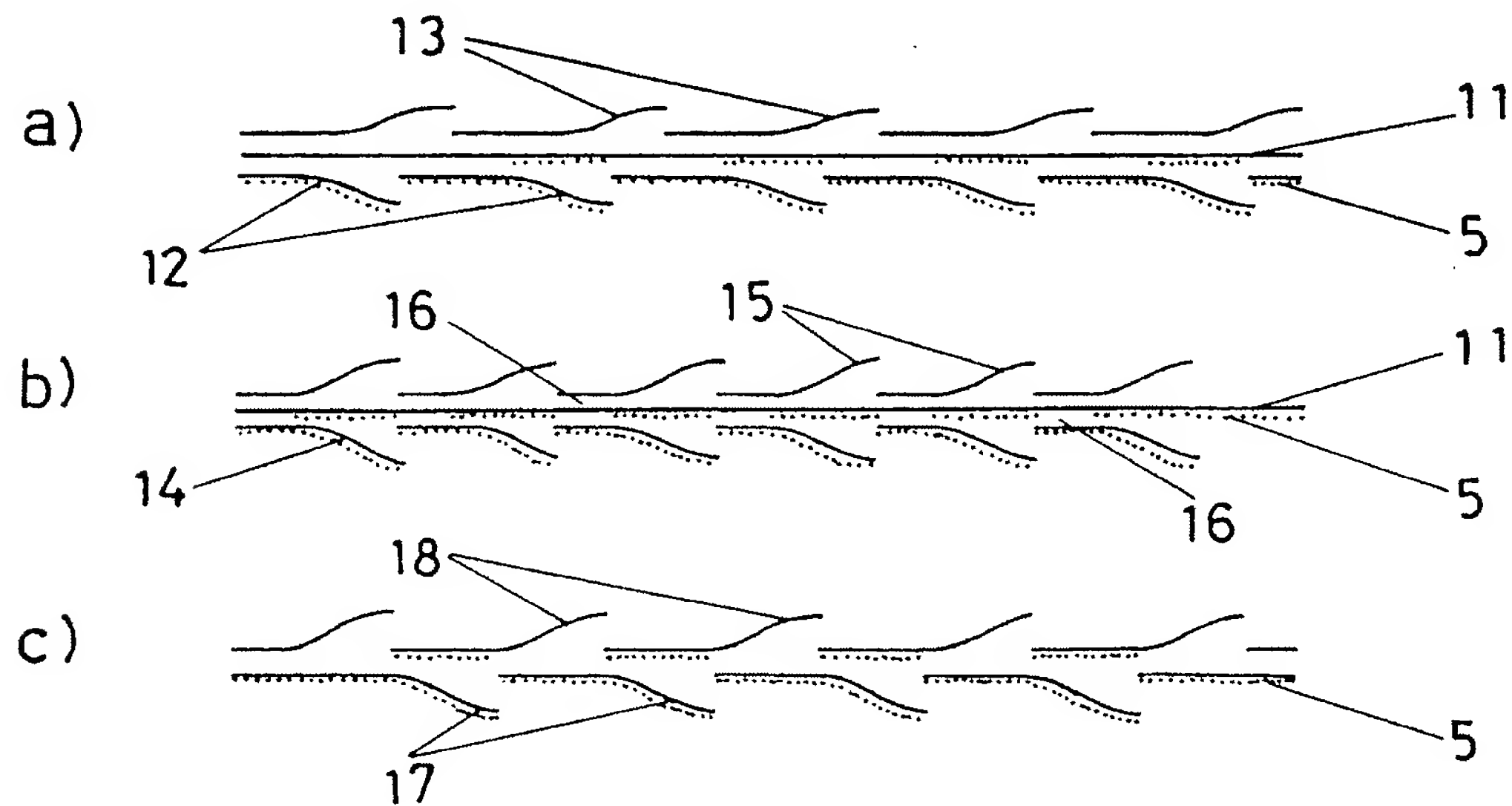


Fig. 3

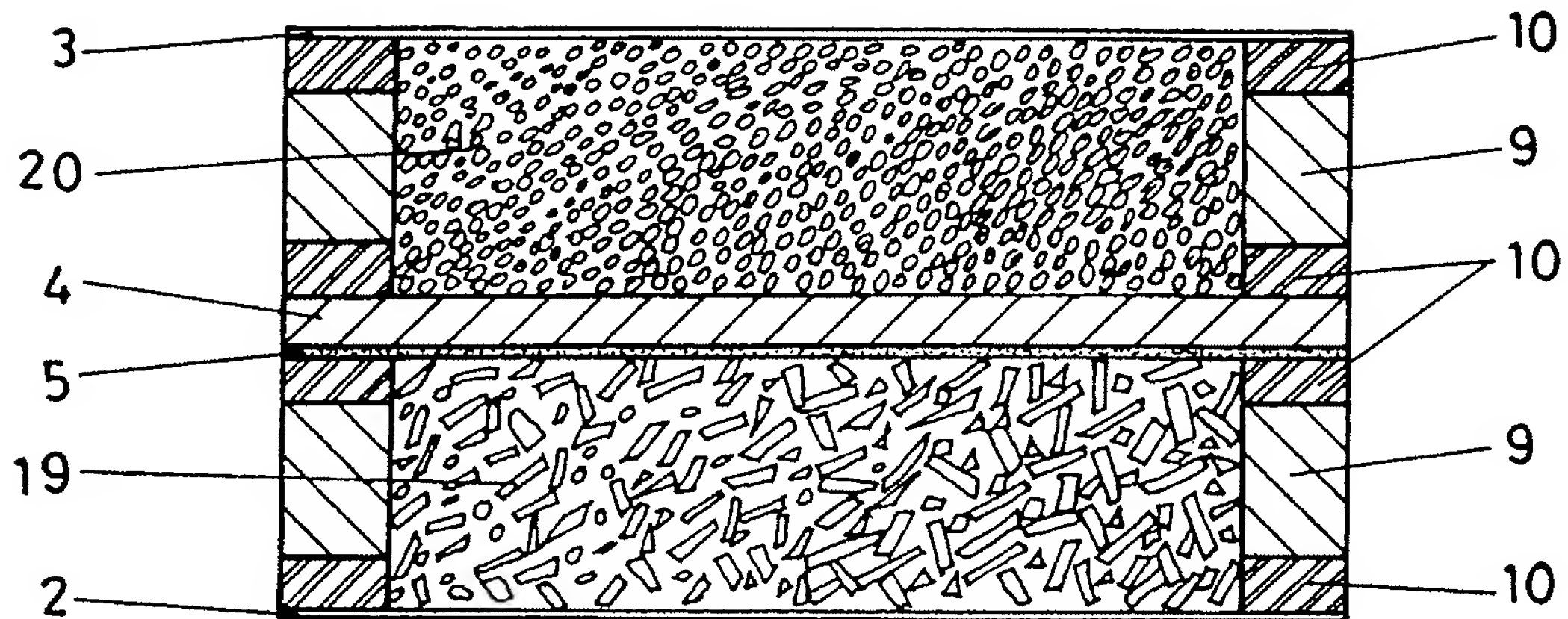


Fig. 4

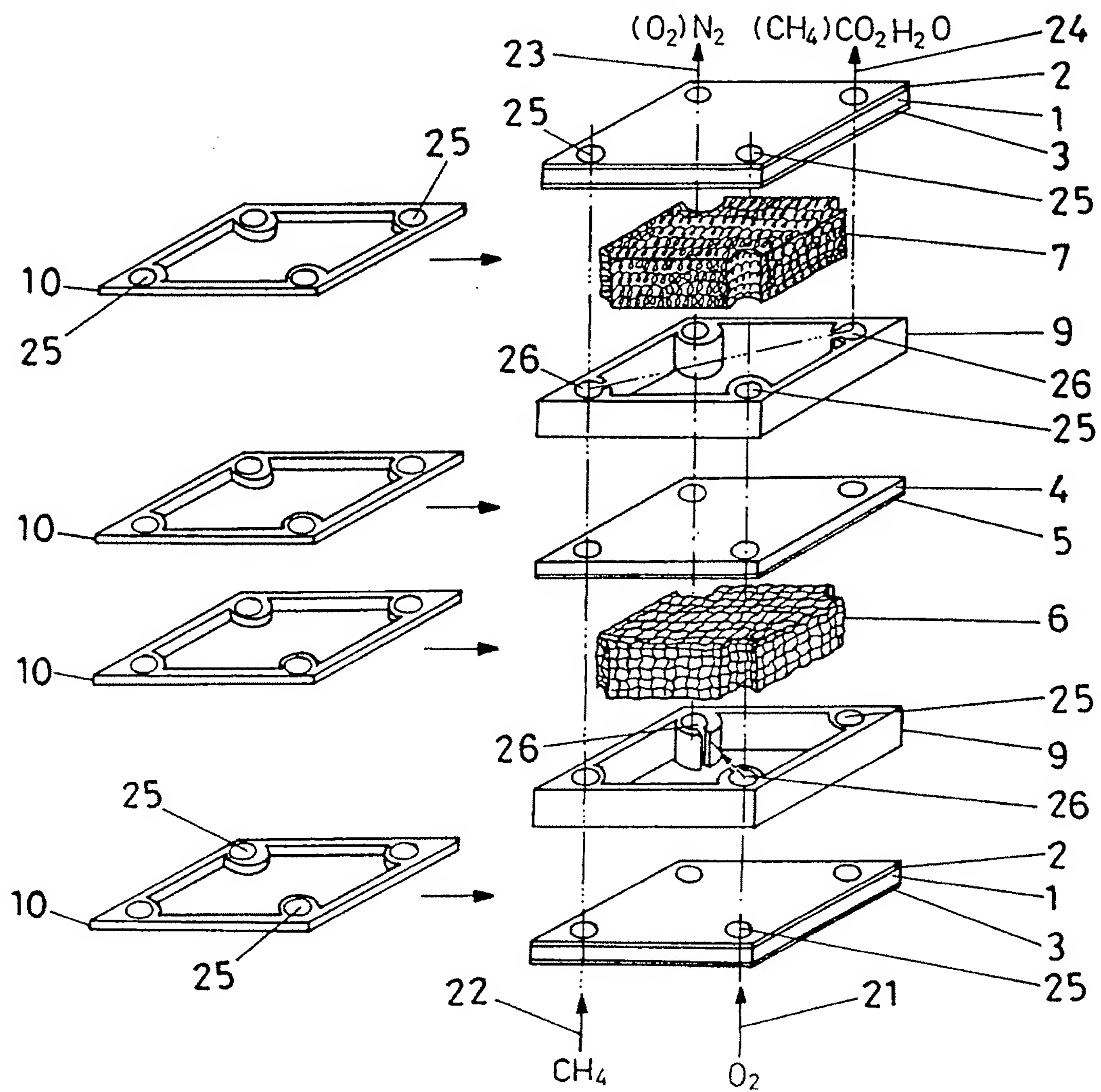


Fig.5

